

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-287360

(43)公開日 平成 6 年(1994)10月11日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 11/02	L B B	7211-4 J		
C 0 8 F 2/22	M B R	7442-4 J		
236/18	M P J	8416-4 J		
	M P L	8416-4 J		
C 0 8 L 101/00	L S Z	7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-72317

(22)出願日 平成 5 年(1993) 3 月30日

(71)出願人 000003296

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町 1 丁目 4 番 1 号

(72)発明者 佐藤 幹敏

新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番地

電気化学工業株式会社青海工場内

(72)発明者 伝田 泰明

新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番地

電気化学工業株式会社青海工場内

(72)発明者 古賀 優夫

新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番地

電気化学工業株式会社青海工場内

(54)【発明の名称】 ポリクロロブレンラテックス及びその組成物

(57)【要約】

【目的】 耐熱接着強度および耐変色性に優れたポリクロロブレンラテックス系接着剤を提供する。

【構成】 クロロブレン 100 重量部、2,3-ジクロロブタジエン 15~200 重量部、エチレン系不飽和カルボン酸 0.5~20 重量部、および保護コロイド作用のある水溶性高分子 1~10 重量部の存在下で乳化重合してなることを特徴とするポリクロロブレンラテックス。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 クロロブレン100重量部、2,3-ジクロロブタジエン15～200重量部、エチレン系不飽和カルボン酸0.5～20重量部、および保護コロイド作用のある水溶性高分子1～10重量部の存在下で乳化重合してなることを特徴とするポリクロロブレンラテックス。

【請求項2】 請求項1記載のポリクロロブレンラテックスの固形分100重量部当たり、少なくとも一種類以上の粘着付与樹脂を最大100重量部含むことを特徴とするポリクロロブレンラテックス組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はポリクロロブレンラテックス及びその組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、ポリクロロブレンをベースとした接着剤は溶剤型が主流であった。しかし、近年溶剤型接着剤は溶剤による毒性、火気安全性、環境保全などの問題から敬遠される傾向にあり、非溶剤化への要求が高まっている。

【0003】 ポリクロロブレンラテックスは、その溶剤型接着剤と同様に極めて高い接着力を有し、かつ有機溶剤を必要としないため従来の溶剤型接着剤の代替品として広範囲な利用が期待されている。しかし、これらの接着剤は現在一部の用途で実用化されているものの、①今まで以上に接着強度および耐熱性の要求される用途、②変色の嫌われる用途では、必ずしも満足するものではないため、これら特性の改良が強く求められていた。

【0004】 一方、クロロブレンおよび不飽和カルボン酸を水溶性高分子の存在下で重合し、接着剤として用いることは特開昭50-22047号によって既に公知である。また、該特許には第3成分としてクロロブレンに共重合可能な他のモノマーを共重合することができることが記載されている。しかしながら、その範囲は最大約10%の少量のクロロブレンを、遊離カルボン酸基を含まない他の共重合可能な単量体で置換できるとしているにすぎない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者らは、クロロブレン、2,3-ジクロロブタジエン、およびエチレン系不飽和カルボン酸の所定量を、保護コロイド作用のある水溶性高分子の存在下で乳化重合することにより従来のポリクロロブレンラテックスに比較して接着特性、耐熱性、耐変色性を改良することを研究し、そして、クロロブレン100重量部に対して15重量部以上の2,3-ジクロロブタジエンを共重合することにより、これらの物性を大きく改良できることを確認するに至った。

【0006】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明は、ク

2

ロロブレン100重量部、2,3-ジクロロブタジエン15～200重量部、エチレン系不飽和カルボン酸0.5～20重量部、および保護コロイド作用のある水溶性高分子1～10重量部の存在下で乳化重合してなることを特徴とするポリクロロブレンラテックスであり、さらには上記のポリクロロブレンラテックスの固形分100重量部当たり、少なくとも一種類以上の粘着付与樹脂を最大100重量部含むことを特徴とするポリクロロブレンラテックス組成物である。

【0007】 本発明におけるエチレン系不飽和カルボン酸としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、グルタコン酸などを挙げることができる。また、これらは単独でも、あるいは2種以上併用して使用することもできる。

【0008】 上記の不飽和カルボン酸の添加量は、クロロブレン100重量部に対して0.5～20重量部が好ましく、最適量は、それぞれの不飽和カルボン酸の種類、分子量などによっても異なるが、1～10重量部が特に好適である。この範囲を超えて不飽和カルボン酸が少ない場合には十分な接着強度および耐熱強度が得られにくく、逆に多い場合にはラテックスの安定性の低下が見られる。

【0009】 本発明における保護コロイド作用のある水溶性高分子とは保護コロイド作用、すなわち、水中の非親水性微粒子を微分散安定化する作用を有する各種の水溶性高分子が挙げられるが、その代表的な具体例としてはポリビニルアルコールおよび、その共重合体（例えば、アクリルアミドとの共重合体）、ポリビニルエーテルおよび、その共重合体（例えば、マレイン酸との共重合体）、ポリビニルピロリドンおよび、その共重合体（例えば、酢酸ビニルとの共重合体）、あるいは、これら（共）重合体を化学修飾したもの、セルロース系誘導体（ヒドロキシエチルセルロース）等を挙げることができる。

【0010】 これらのうち、ポリビニルアルコールおよびポリビニルアルコール-アクリルアミドの共重合体はポリクロロブレンラテックス製造の重合反応の制御のしやすさから好適である。なお、このとき用いるポリビニルアルコールおよび、その共重合体は重合体の一部をアセタール化、エステル化、エーテル化などの化学修飾を施したものであっても構わない。また、水溶性ポリマーは単独でも、あるいは2種以上混合して使用することもできる。

【0011】 水溶性ポリマーの添加量はクロロブレン100重量部に対して、1～10重量部が好適である。この範囲を超えて少ない場合には乳化作用がほとんど示されず、また逆に多い場合には重合時に粘度が高くなり、重合反応の暴走、凝集物の発生などの問題が起こる懸念がある。

【0012】 なお、ラテックスの安定性を助けるために

50

3

本発明のポリクロロブレンラテックスには2次乳化剤を添加しても構わない。2次乳化剤の種類、添加量については特に限定はないが、一般的に分散剤、乳化剤として用いられるアニオン性あるいはノニオン性のもの、さらには、これらの2種以上併用しても良く、添加量は乳化剤の種類によっても異なるが、通常ポリクロロブレンラテックスの固形分100重量部に対して0.1~2.0重量部が好適である。添加時期としてはモノマー仕込み時あるいは重合後のいずれの時期でもよいが2次乳化剤の種類によってはモノマー仕込み時に添加した場合には重合反応を阻害したり逆にラテックスの安定性を悪化させたりすることがある。

【0013】また、本発明のポリクロロブレンラテックスにはラテックスを構成するポリマーの分子量を制御するため、重合時に連鎖移動剤を添加しても構わない。連鎖移動剤の種類については特に限定はないが、クロロブレンの重合反応に対して連鎖移動作用を有するザンテート系あるいはメルカプタン系の公知のものが好適である。

【0014】さらに添加量については連鎖移動剤の種類によっても異なるが、一般に連鎖移動剤の添加量を抑え高分子量設計したラテックスでは耐熱性が良いものの粘着性が得られにくく、逆に連鎖移動剤を過剰に添加し低分子量設計したラテックスでは、これとは逆に粘着性が得られやすいものの、耐熱性および接着強度が低下する傾向にある。

【0015】したがって、これら連鎖移動剤の添加量は接着剤としての用途に鑑みて最適化することが必要であるが、具体的添加量としてはクロロブレンと2,3-ジクロロブタジエンを合計した100重量部あたり0.3重量部前後が好適である。

【0016】本発明のポリクロロブレンラテックスには通常使用される樹脂エマルジョンを添加し組成物とすることができる。樹脂エマルジョンの代表的なものにはロジン系樹脂（変性ロジン系、重合ロジン系）、テルペン系樹脂、フェノール系樹脂、クマロンインデン樹脂、脂肪族炭化水素樹脂、芳香族石油系樹脂等を乳化剤や分散剤で水中分散させたものがある。一方、これら樹脂エマルジョンは単一の樹脂を水中分散させたもの、複数の樹脂種類を水中分散させたもの、あるいは、これらを複数併用したものでも構わない。

【0017】これら樹脂エマルジョンの添加量は、加える樹脂エマルジョンのベースレジンの種類、併用の場合にはその構成比、接着剤としての用途などによっても異なるが、ポリクロロブレンラテックスの固形分100重量部あたり、樹脂の固形分換算で100重量部以下が望ましい。この量を越えて添加した場合、ポリクロロブレンラテックスの構成比が下がるため接着特性が低下する。

【0018】本発明のポリクロロブレンラテックス組成

4

物は通常使用されるラテックス配合剤、例えば、老化防止剤、造膜剤、金属酸化物、加硫剤、増粘剤などを任意に併用することができる。

【0019】また、本発明のポリクロロブレンラテックス組成物は通常のリテックス配合に用いられる混合機器、例えばプロペラ型、スクリー型等の攪拌翼を有する混合槽などを用いて配合することができる。

【0020】本発明のポリクロロブレンラテックス組成物は、紙、木材、布、皮革、レザー、ゴム、プラスチック、プラスチックフォーム、陶器、ガラス、セラミック、金属などの同種の被着体あるいは異種同士の被着体の接合に接着剤として使用することができる。

【0021】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

【0022】製造例1

3リットルの四ツ口フラスコに30重量部のポリビニルアルコール（デンカボパールB-05：平均重合度60.0、酸化度88%）、および1250重量部の純水を入れ60℃まで昇温溶解した。この水溶液を室温近くまで冷却し、さらに、この中にクロロブレン1000重量部と2,3-ジクロロブタジエン250重量部、メタクリル酸30重量部、およびオクチルメルカプタン3重量部を添加した。これを攪拌しながら40℃に保温し、窒素気流下で開始剤（過硫酸カリウム／アンスラキノン-β-スルホン酸ナトリウム）を添加し、重合を進めて乳化重合物を得た。これに20%ジエタノールアミン水溶液を適量添加しpH=7に調整し、ポリクロロブレンラテックスとした。得られたポリクロロブレンラテックスは、比重1.118、熱分解ガスクロマトグラフィーを用いて測定されたラテックス中のクロロブレン／2,3-ジクロロブタジエン組成比は78.5/21.5であった。

熱分解ガスマトグラフィー分析条件

- ・分解温度= 590℃
- ・Curie Point Pyrolyzer（日本分析工業）
- ・ガスクロマトグラフ5890（ヒューレットパッカー）
- ・キャピラリーカラム DB-1 30m(J&W)

【モデルラテックスのC13-NMR測定値より検量線を作成し、定量した】

【0023】実施例1

製造例1で作成したポリクロロブレンラテックスの固形分100重量部に対して、カゼインのアンモニア水溶液に固形分50wt%になるように微分散させた酸化亜鉛の分散液2重量部、および増粘剤として6%ポリアクリル酸ナトリウム水溶液を固形分換算で3重量部加え、粘度調整した。これをキャンバスおよびベニア材に塗布し、塗布面が乾燥した後、貼合わせた。室温下、湿度50%の雰囲気中で7日間乾燥した後、接着強度を測定した。被着体への組成物の塗布量はキャンバスでは350g/m

2、その他の材料に対しては150g/m²とした。また、耐熱性の評価として、高温荷重保持時間と耐変色性を評価した。前者はキャンバスを接合した試料（接着面長さ10cm）の片端に1kgの重りを架け、70℃のギアオープン中に吊るし、加温により試料が剥離落下するまでの時間を測定した。後者はラテックスを乾燥させて得られたフィルムを100℃のギアオープン中に入れ50時間後のフィルムの変色状態を目視判定により評価した。

【0024】製造例2

クロロブレン1000重量部に対し、純水1650重量部、2,3-ジクロロブタジエン650重量部を用いた他は製造例1と同様の条件によりポリクロロブレンラテックスを作成した。得られたポリクロロブレンラテックスは、比重1.137、ラテックス中のクロロブレン/2,3-ジクロロブタジエン組成比は58.4/41.6であった。

【0025】実施例2

製造例2で作成したポリクロロブレンラテックスを実施例1と同様に組成物とし、接着特性を評価した。

【0026】製造例3

クロロブレン1000重量部に対し、純水2500重量部、2,3-ジクロロブタジエン1500重量部を用いた他は製造例1と同様の条件によりポリクロロブレンラテックスを作成した。得られたポリクロロブレンラテックスは、比重1.147、ラテックス中のクロロブレン/2,3-ジクロロブタジエン組成比は37.9/62.1であった。

【0027】実施例3

製造例3で作成したポリクロロブレンラテックスを実施例1と同様に組成物とし、接着特性を評価した。

【0028】製造例4

ポリビニルアルコールをビニルアルコール-アクリルアミド共重合体（デンカポバールNP-15：アクリルアミド2モル%含有、平均重合度600、鹸化度88%）とした他は製造例1と同様の条件によりポリクロロブレンラテックスを作成した。得られたポリクロロブレンラテックスは、比重1.118、ラテックス中のクロロブレン/2,3-ジクロロブタジエン組成比は78.0/22.0であった。

【0029】実施例4

製造例4で作成したポリクロロブレンラテックスを実施例1と同様に組成物とし、接着特性を評価した。

【0030】製造例5

クロロブレン1000重量部に対し、純水1000重量部、2,3-ジクロロブタジエンを添加しなかったことを除いては製造例1と同様の条件によりポリクロロブレンラテックスを作成した。得られたポリクロロブレンラテックスは、比重1.105、ラテックス中のクロロブレン/2,3-ジクロロブタジエン組成比は100/0であ

った。

【0031】比較例1

製造例5で作成したポリクロロブレンラテックスを実施例1と同様に組成物とし、接着特性を評価した。

【0032】製造例6

クロロブレン1000重量部に対し、純水1100重量部、2,3-ジクロロブタジエン100重量部を用いた他は製造例1と同様の条件によりポリクロロブレンラテックスを作成した。得られたポリクロロブレンラテックスは、比重1.113、ラテックス中のクロロブレン/2,3-ジクロロブタジエン組成比は88.8/11.2であった。

【0033】比較例2

製造例6で作成したポリクロロブレンラテックスを実施例1と同様に組成物とし、接着特性を評価した。

【0034】製造例7

クロロブレン1000重量部に対し、純水3500重量部、2,3-ジクロロブタジエン2500重量部を用いた他は製造例1と同様の条件で重合を試みた。このようにして得られたポリクロロブレンラテックスは凝集物の発生が見られた。このポリクロロブレンラテックスは、比重1.150、ラテックス中のクロロブレン/2,3-ジクロロブタジエン組成比は27.3/72.7であった。

【0035】比較例3

製造例7で作成したポリクロロブレンラテックスを実施例1と同様に組成物とし、接着特性を評価した。

【0036】製造例8

ポリビニルアルコールの代わりにクロロブレン1000重量部に対し、ポリオキシエチレンセチルエーテル10重量部、およびドデシルベンゼンスルホン酸30重量部を乳化剤とした他は製造例1と同様の条件によりポリクロロブレンラテックスを作成した。得られたポリクロロブレンラテックスは、比重1.115、ラテックス中のクロロブレン/2,3-ジクロロブタジエン組成比は79.2/20.8であった。

【0037】比較例4

製造例8で作成したポリクロロブレンラテックスを実施例1と同様に組成物とし、接着特性を評価した。

【0038】以上の製造例1～8の結果を表1に、また、実施例1～4および比較例1～4の結果を表2に示す。

【0039】

【表1】

10

20

30

40

50

【0040】

【表2】

	製造例 1	製造例 2	製造例 3	製造例 4	製造例 5	製造例 6	製造例 7	製造例 8
(重合処方)								
クロロブレン	1000	←	←	←	←	←	←	←
2,3-ジクロロブタジエン	250	650	1500	250		100	2500	250
メタクリル酸	30	←	←	←	←	←	←	←
オクタメルカブタン	3	←	←	←	←	←	←	←
ポリビニルアルコール	30	←	←	30	30	←	←	←
アクリルアミド変性ポリビニルアルコール								30
ドデシルベンゼンスルホン酸 ¹⁾								10
ポリオキシエチレンセチルエーテル ²⁾								1250
純水	1250	1650	2500	1250	1000	1100	3500	
(ラテックス物性特性)								
比重	1.118	1.137	1.147	1.118	1.105	1.113	1.150	1.115
DC ³⁾ 比(%) (熱分解GCより)	21.5	41.6	62.1	22.0	0	11.2	72.7	20.8

1) ネオペレックスNo6 (花王)

2) エマルゲン220 (花王)

3) 2, 3-ジクロロブタジエン

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
【配合処方: 固形分換算】 CRラテックス ZnO分散体 ¹⁾ 増粘剤 (ポリアクリル酸ナトリウム) ²⁾ (接着剤組成物物理特性) 粘度 (at 25°C) ³⁾ (接着特性) ⁴⁾ 剥離強度 (剝離: キャンバス) 接着後 7 日 (kg/cm) 剪断強度 (剪断: ペニア材) 接着後 7 日 (kg/cm ²) 高温荷重保持時間 (分) ⁵⁾ 耐変色性 ⁶⁾	100 1 3 5940 3.1 36.1 60以上 ○	← ← ← 5550 2.8 35.3 60以上 ○	← ← ← 5680 2.5 37.0 60以上 ◎	← ← ← 5740 3.0 35.8 60以上 ○	← ← ← 5340 2.4 30.0 30 X	← ← ← 5630 2.5 33.9 45 △	← ← ← 5370 0.9 28.0 40 ◎	← ← ← 1290 0.8 9.6 1 X

1) ZnO: 10% アーゲル 水溶液: 10% β-ナフタレンスルホン酸ナトリウム 縮合物のNa塩水溶液: 純水=100:30:30:40 をボールミルで一昼夜分散
2) プライマール GS/Rhom & Haas
3) プライマール GS/Rhom & Haas
4) プライマール GS/Rhom & Haas
5) 引張り速度=100mm/min (ターブラ AG-5000S/島津製作所)
6) 接着物の片端に1kg荷重を吊るし、70℃での落下時間を計測

【採点】 ◎: 黄ばみが現れる程度
○: 暗黄色に変色
△: 茶褐色に変色
X: 黒色に変色

【0041】実施例5

製造例1で作成したポリクロブレンラテックスの固形分100重量部に対して、ロジンエステル系樹脂エマルジョン (固形分50wt%) を固形分換算で40重量部、カゼインのアンモニア水溶液に固形分50wt% になるように微分散させた酸化亜鉛、および老化防止剤 (2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール/ノクラックNS-6 (大内新興)) の分散液をそれぞれ2重量部づつを配合し、増粘剤 (6% ポリアクリル酸ナトリウム水溶液) を

固形分換算で1、2重量部加えて粘度調整した。次に、このものについて実施例1に準じて接着特性を評価した。

【0042】実施例6

製造例2で作成したポリクロブレンラテックスを用いた他は実施例5に準じてポリクロブレンラテックス組成物を作成し、接着特性を評価した。

【0043】実施例7

製造例3で作成したポリクロブレンラテックスを用い

11

た他は実施例5に準じてポリクロロブレンラテックス組成物を作成し、接着特性を評価した。

【0044】実施例8

製造例4で作成したポリクロロブレンラテックスを用いた他は実施例5に準じてポリクロロブレンラテックス組成物を作成し、接着特性を評価した。

【0045】実施例9

製造例4で作成したポリクロロブレンラテックスを用い、樹脂エマルジョンBを使用した他は実施例5に準じてポリクロロブレンラテックス組成物を作成し、接着特性を評価した。

【0046】比較例5

製造例5で作成したポリクロロブレンラテックスを用いた他は実施例5に準じてポリクロロブレンラテックス組成物を作成し、接着特性を評価した。

【0047】比較例6

12

製造例6で作成したポリクロロブレンラテックスを用いた他は実施例5に準じてポリクロロブレンラテックス組成物を作成し、接着特性を評価した。

【0048】比較例7

製造例7で作成したポリクロロブレンラテックスを用いた他は実施例5に準じてポリクロロブレンラテックス組成物を作成し、接着特性を評価した。

【0049】比較例8

製造例8で作成したポリクロロブレンラテックスを用いた他は実施例5に準じてポリクロロブレンラテックス組成物を作成し、接着特性を評価した。

【0050】以上の実施例5～9および比較例5～8の結果を表3に示す。

【0051】

【表3】

	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
〔配合処方〕									
CRラテックス	100	←	←	←	←	←	←	←	←
樹脂エマルジョンA ¹⁾	40	←	←	←	40	40	←	←	←
樹脂エマルジョンB ¹⁾	1	←	←	←	←	←	←	←	←
ZnO分散体 ²⁾	1	←	←	←	←	←	←	←	←
老化防止剤 ³⁾	1.2	1.2	1.8	1.6	0.9	1.0	1.0	1.2	2.3
増粘剤 ⁴⁾									
〔接着剤物理特性〕									
粘度(at 25°C) ⁵⁾	5280	5310	6290	4860	4830	4440	4680	4867	4330
〔接着特性〕 ⁶⁾									
剥離強度(剝離: キャンバス)									
接着後7日(kg/cm)	7.0	6.6	5.1	6.6	5.1	4.9	5.7	2.3	3.8
剪断強度(剪断: ペニア材)									
接着後7日(kg/cm ²)	23.9	25.4	30.3	25.5	30.1	21.5	18.8	31.6	11.3
高温荷重保持時間(分) ⁷⁾	60以上	60以上	60以上	60以上	60以上	45	58	1	30
耐変色性 ⁸⁾	○	○	○	○	○	X	X	◎	X

1) 樹脂エマルジョンA: ロジン誘導体樹脂、樹脂エマルジョンB: テルペンフェノール樹脂

2) ZnO: 10% 水溶液: 10% β-ナフタレンスルホン酸ナトリウム縮合物のNa塩水溶液: 純水=100:30:30:40 をボールミルで一昼夜分散

3) 2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(クラリ NS-6/ 大内新興)

4) フタール GS/Rhom & Haas

5) アルキル度型粘度計(25 °C, No. 30-7-4 6rpm)

6) 引張り速度= 100mm/min (ターボ AG-5000S/島津製作所)

7) 接着物の片端に1kg荷重を吊るし、70 °Cでの落下時間を計測

8) ラテックス乾燥フィルムをギアオーブン(100 °C)中に吊し、経時に伴う変色性を観察した。

【0052】

【発明の効果】以上説明したように本発明のポリクロロブレンラテックス及びその組成物は、耐熱接着強度およ

び耐変色性に優れるため、有機溶剤を使用しない接着剤として、広範囲な分野に利用が期待される。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

C 0 9 J 111/02

識別記号

J D U

庁内整理番号

7211-4 J

F I

技術表示箇所

THIS PAGE BLANK (USPTO)

